

AN 1991-107089 [15] WPIDS Full-text  
DNC C1991-046272  
TI Natural oxidn. prevention material - contg. gluten meal  
sepd.

from corn grain and/or its treated matter.

DC D13

PA (NISO) NIPPON SHOKUHIN KAKO KK

CYC 1

PI JP 03050292 A 19910304 (199115)\*

ADT JP 03050292 A JP 1989-185696 19890718

PRAI JP 1989-185696 19890718

AB JP 03050292 A UPAB: 19930928

The material contains gluten meal separated from corn grain and/or its treated matter. The treated gluten meal is obtd. by treating gluten meal using raw starch decomposing enzyme or moisturised alcohol, i.e., high protein gluten meal or zein. In oxidation prevention, gluten meal separated from corn grain and/or its treated matter is added to unsatd. fat, unsatd. fatty acid, unsatd. hydrocarbon or food containing them, or soybean oil, sesami oil, almond oil, fish oil, eicosa-pentaenic acid, docosahexyaenic acid, squalene or food containing them.

USE/ADVANTAGE - Oxidation of unsatd. fat, unsatd. fatty acid, edible fat, etc. is effectively and efficiently conducted. Deterioration of smell, colour and flavour and generation of toxin originated from peroxide are controlled.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-50292

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月4日

C 09 K 15/34  
A 23 L 1/03  
A 61 K 47/42  
C 11 B 5/00

K

7043-4H  
6977-4B  
7624-4C  
2115-4H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 天然酸化防止素材及び酸化防止方法

⑯ 特 願 平1-185696

⑰ 出 願 平1(1989)7月18日

特許法第30条第1項適用 1989年3月15日 社団法人日本農芸化学会発行の「日本農芸化学会誌63巻03号」に発表

⑱ 発 明 者 藤 本 健 四 郎 宮城県仙台市泉区寺岡3丁目5番地の13  
⑲ 発 明 者 遠 藤 泰 志 宮城県仙台市青葉区子平町11番地の6 朝日アパート5号  
⑳ 発 明 者 王 瑾 暉 宮城県仙台市青葉区水の森1丁目2番地の2 ひばりが丘  
アパート207号  
㉑ 発 明 者 山 口 孫 一 静岡県富士市今泉2954  
㉒ 出 願 人 日本食品化工株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号  
㉓ 代 理 人 弁理士 松 井 茂

明 細 書

1. 発明の名称

天然酸化防止素材及び酸化防止方法

2. 特許請求の範囲

(1) とうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び／又はその処理物を有効成分とする天然酸化防止素材。

(2) 前記グルテンミールの処理物が、グルテンミールを、生澱粉分解酵素又は含水アルコールで処理して得られる高蛋白質グルテンミール又はツェインである請求項1記載の天然酸化防止素材。

(3) 不飽和油脂、不飽和脂肪酸、不飽和炭化水素又はそれらを含む食品に、とうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び／又はその処理物を添加することを特徴とする酸化防止方法。

(4) 大豆油、エゴマ油、ホホバ油、アーモンド油、魚油、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、スクワレン、又はそれらを含む食品に、とうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び／又はその処理物を添加する請求項3記載の

酸化防止方法。

(5) 不飽和油脂とグルテンミール及び／又はその処理物との比率が、0.5:95.5～70:30 (w/w) となるように添加する請求項4又は5記載の酸化防止方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、不飽和油脂、特に高度不飽和脂肪酸を含む酸化されやすい油脂の酸化を防止する、とうもろこし穀粒から得られる天然酸化防止素材及びそれを用いた酸化防止方法に関する。

〔従来の技術〕

食品中の油脂等に含まれる不飽和脂肪酸、特に高度不飽和脂肪酸は、過酸化反応を起こすため、食品劣化の主な原因となっている。すなわち、これらの高度不飽和脂肪酸は、酸化を受けて過酸化物質やフリーラジカルを生成し、オプフレバーを引き起こすだけでなく、生体中では老化や発癌の原因になると考えられている。

不飽和脂肪酸の酸化を防止するため、2,6-ジ-

tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、ブチルヒドロキシシアニソール(BHA)等の合成抗酸化剤や、トコフェロール、フラボノイド誘導体、リグナン類縁体等の天然抗酸化剤の添加が一般的に行なわれている。

「発明が解決しようとする課題」

しかしながら、BHT、BHA等の合成抗酸化剤は、安全性の面で問題があるため、使用量や使用対象が規制されており、より安全で使用制限のない酸化防止剤が望まれている。また、BHT、BHAは、安全性の点だけでなく、エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)、あるいは魚油に対しては有効性にも問題があり、これらの高度不飽和脂肪酸についてはより効果の著しい酸化防止剤の開発が望まれている。

また、天然抗酸化剤は、合成抗酸化剤より安全と考えられるが、実際に用いられているのは主にトコフェロールであり、その他は単独で使用されることはほとんどないのが現状である。

しかし、トコフェロールも、魚油等の高度不飽

和脂肪酸を含む酸化されやすい油脂に対しては十分な酸化防止効果は得られない。

また、天然酸化防止素材として、フラボノイド誘導体を含む大豆蛋白質、リグナン類縁体を含む胡麻蛋白質の他、小麦蛋白質にも酸化防止効果があることが知られているが、他の蛋白質素材から得られる酸化防止剤の報告はない。

したがって、本発明の目的は、より安全に使用することができる、今までに知られていない天然酸化防止素材及びそれを用いた酸化防止方法を提供することにある。

「課題を解決するための手段」

本発明者らは、油脂、特に魚油等の酸化防止に効果のある天然素材を得るため鋭意研究を重ねた結果、とうもろこし穀粒から分離されるグルテンミール及び/又はその処理物が、高度不飽和油脂の酸化防止に効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、とうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び/又はその処理物を

有効成分とする天然酸化防止素材を提供するものである。

また、本発明は、不飽和油脂、不飽和脂肪酸、不飽和炭化水素又はそれらを含む食品に、とうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び/又はその処理物を添加することを特徴とする酸化防止方法を提供するものである。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明で用いられるグルテンミールは、とうもろこしの穀粒からウェットミリング、又はドライミリングにより、澱粉と蛋白質、外皮、及び胚芽を分離した中の蛋白質区分である。すなわち、ウェットミリングにおいては、亜硫酸浸漬工程の後、胚芽及び外皮を順次分離し、得られたスラリーからミルストリーム・シクナーで澱粉と蛋白質を分離し、蛋白質区分をグルテンシクナーで濃縮後、連続脱水・乾燥して得られたものが好ましく採用される。また、ドライミリングにおいては、とうもろこしの穀粒を破砕して、胚乳部、胚芽部、外皮部とに分離し、胚乳部を粉砕・分

級・選別して大型のグリッツをとり、その残渣を洗浄・乾燥して得られたものなどが好ましく採用される。

また、本発明におけるグルテンミールの処理物としては、高蛋白質グルテンミール、ツエインなどが好ましい例として挙げられる。

高蛋白質グルテンミールは、グルテンミールを生澱粉分解酵素で処理して、グルテンミール中の澱粉を分解除去して得られる蛋白質含量の高いグルテンミールである。生澱粉分解酵素としては、例えばグビアーゼ(商品名、長瀬産業㈱、ダイキン工業㈱製)が好ましく採用される。

グルテンミールには約15%程度の澱粉が含まれているので、この澱粉に対して0.15~4%の生澱粉分解酵素を添加し、pHを5.0~6.3に調整して、50℃で1~10時間反応させると、澱粉の大部分が分解する。得られた反応液を脱水し、繰り返し水洗した後、乾燥することにより高蛋白質グルテンミールが得られる。

また、ツエインは、グルテンミールを有機溶媒

で加熱処理して、不純物を抽出除去することにより得られる。抽出に用いる有機溶媒としては、ヘキサン、エーテル、クロロホルム、メタノール、エタノールなどが用いられ、これらは単独又は混合して用いてもよく、あるいはこれらの有機溶媒と水との混合溶媒として用いてもよい。特に、人体に対する安全性から、エタノールと水との混合溶媒が最も好ましい。この場合、水：エタノールの好ましい比率は、90:10～40:60であり、30:70とすることが最も好ましい。

これらの有機溶媒による抽出条件は、50～100℃、好ましくは70～90℃で、1～3時間処理することが好ましい。そして、抽出残渣として蛋白質含量の高いツエインが得られる。

なお、本発明の天然酸化防止素材において、グルテンミールは、その蛋白質含量が85%以上とされており、また、グルテンミールを処理した高蛋白質グルテンミールやツエインにおいては、蛋白質含量が85%以上とされている。

本発明の酸化防止素材は、不飽和油脂、特に、

原料を添加することからなるが、この場合、不飽和油脂などの成分と、酸化防止素材であるグルテンミール及び／又はその処理物との混合割合は、重量比で3.5:95.5～70:30が好ましく、更に好ましくは、3.5:95.5～50:50である。

不飽和油脂等と、グルテンミール及び／又はその処理物との混合方法は、特に限定されず、単に混合するだけでも、不飽和油脂とグルテンミール及び／又はその処理物とを水に懸濁させて混合した後、スプレードライヤーで乾燥させる等の方法を用いてもよい。

#### 「作用」

本発明の天然酸化防止素材は、後述する実施例に示されるように、油脂等に含まれる不飽和脂肪酸の酸化を効果的に防止する。したがって、不飽和油脂、不飽和脂肪酸、不飽和炭化水素又はそれらを含む食品に、本発明の酸化防止素材を添加することにより、酸化による臭い、風味、色調などの劣化や、過酸化物質などに起因する毒性の発現などを抑制することができる。

酸化しやすい高度不飽和油脂の酸化防止に効果がある。高度不飽和油脂として、具体的には、魚油、大豆油、エゴマ油、ホホバ油、アーモンド油等が挙げられる。また、スクワレン等の不飽和炭化水素の酸化防止にも効果がある。更に、近年、機能性食品として注目されているエイコサペンタエン酸(EPA)やドコサヘキサエン酸(DHA)等の不飽和脂肪酸及びそのエチルアルコールなどのエステルにも適用できる。更にまた、これらの不飽和油脂や不飽和脂肪酸を含む食品等にも適用することができる。これらの不飽和油脂や不飽和脂肪酸を含む食品として、具体的には、食用油などの油脂、及びバター、マーガリンなどの油脂製品や、油脂及び油脂製品を用いて作られる揚げ餅、揚げパン、フライ、トンカツ等、油脂を多く含む食品や、更には、油脂の粉末化基材から得られる錠剤等の健康食品などが挙げられる。

このように、本発明の酸化防止方法は、不飽和油脂、不飽和脂肪酸、不飽和炭化水素又はそれらを含む食品に、グルテンミール及び／又はその処

理したがって、本発明の天然酸化防止素材は、酸化防止を目的として、油脂や油類を多く含む食品に添加したり、油脂の粉末化基材として用いたり、錠剤等として健康食品へも利用することができる。また、グルテンミール及び／又はその処理物は、食品等に添加した場合には、食感などが損なわれるということはほとんどない。

#### 「実施例」

##### 実施例1

とうもろこし穀粒を、ドライミリングで処理した蛋白区分を洗浄、乾燥してイエローグルテンミール①を得る。

##### 実施例2

とうもろこし穀粒を、ドライミリングで処理した蛋白区分を洗浄、乾燥してホワイトグルテンミール②を得る。

##### 実施例3

とうもろこし穀粒を、ドライミリングで処理して得られるコーングルテンミールに、コーングルテンミール中の澱粉に対して0.1%の生澱粉分解

## 特開平3-50292(4)

酵素「デヒブアーゼ」(商品名、長瀬産業製、ダイキン工業製)を添加し、pH5.8下に、50℃で、6時間反応させた後、脱水、水洗を繰り返して、乾燥して高蛋白質グルテンミール③を得る。

### 実施例4

実施例3と同様のグルテンミールに、水：アルコールが30：70の含水アルコールを添加し、80℃で、1時間処理した後、洗浄、乾燥してツエイン④を得る。

実施例1、2、3、4で得られたイエローグルテンミール①、ホワイトグルテンミール②、高蛋白質グルテンミール③、ツエイン④について、不飽和脂肪酸に対する酸化防止効果を確認するために、酸素吸収量の経時変化の測定、及びイソチオシアート法による過酸化物質(POV)の測定を行なった。

また、比較のため、コーンスターチ⑤、小麦グルテン⑥、ミルクカゼイン⑦、小麦グリアジン⑧についても同様の測定を行なった。

### 試験例1(酸素吸収量の経時変化の測定-1)

発明の天然酸化防止素材であるイエローグルテンミール、ホワイトグルテンミール、高蛋白質グルテンミール、ツエイン(①～④)は、比較試料として用いたコーンスターチ、小麦グルテン、ミルクカゼイン、小麦グリアジン(⑤～⑧)に比べて、経時的に見た酸素吸収量が著しく低く、油脂の酸化が抑えられていることがわかる。

### 試験例2(酸素吸収量の経時変化の測定-2)

油脂として実施例1のリノール酸メチルを、EPAを25%含有する魚油に代え、試料⑤、⑥について、実施例1と同様に酸素吸収量の経時変化の測定を行なった。

その結果を第2図に示す。この結果から本発明の高蛋白質グルテンミール③は、小麦グルテン⑥に比べて経時的に見た酸素吸収量が著しく低く、魚油の酸化が抑えられていることがわかる。

### 試験例3(POVの測定-1)

POVの測定は、次のようにして行なった。

すなわち、油脂としてリノール酸メチルをエーテルに溶解させた後、油脂と試料との重量比が

酸素吸収量の経時変化の測定は、次のようにして行なった。

すなわち、油脂としてリノール酸メチルをエーテルに溶解させた後、油脂と試料との重量比が1：9となるように試料に添加し、乳鉢で混合しながらエーテルを除去させた。得られた混合物から1gを分取し、15mlの試験管に入れ、Wゴム栓をし、60℃の暗所で保存した。経時的にマイクロシリンジで試験管のヘッドスペースの10μlを測って、酸素と窒素の比率をガスクロマトグラフィーにより測定した。

ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

カラム	モレキュラーシーブ 5A
検出器	TCD
カラム温度	50℃
検出温度	90℃
注入温度	90℃
キャリアーガス	ヘリウム

その結果を、第1図に示す。この結果から、本

1：9となるように試料に添加し、乳鉢で混合しながらエーテルを除去させた。得られた混合物から0.02gを分取し、60℃の暗所で保存した。これにクロロホルムとメタノールとの2：1の混合溶媒4mlを加え、強く攪拌した後、3500rpm×10minの条件下に遠心分離し、その上清液を0.25mlを取り、クロロホルムとメタノールとの2：1の混合溶媒4.55mlで希釈してから、10%のNH<sub>4</sub>SCNの水溶液0.1mlと、0.02M FeSO<sub>4</sub>の3.5%塩酸溶液0.1mlとを加え、正確に3分間後に、660nmでの吸光度を測定した。試料として実施例1と同様の①～⑧を用い、各々、上記操作を行なった。

その結果を第3図に示す。この結果から、本発明の天然酸化防止素材であるイエローグルテンミール①、ホワイトグルテンミール②、高蛋白質グルテンミール③、ツエイン④は、他の試料⑤～⑧に比べてPOV値が著しく低く、油脂の酸化が抑えられていることがわかる。

### 試験例4(POVの測定-2)

油脂としてEPAを25%含有する魚油を用い、試

料として③、④を用いて、実験例3と同様に処理した後、吸光度を測定した。

その結果を第4図に示す。この結果から、本発明の高蛋白グルテンミール③は、小麦グルテン④に比べてPOV値が著しく低く、魚油の酸化が抑えられていることがわかる。

#### 「発明の効果」

以上説明したように、本発明の天然酸化防止剤は、天然素材であるとうもろこし澱粉から得られるグルテンミール及び／又はその処理物を有効成分とするものであり、これを不飽和油脂、不飽和脂肪酸、不飽和炭化水素又はそれらを含む食品に添加することにより、不飽和油脂や不飽和脂肪酸の酸化を効果的に防止することができる。また、グルテンミール及び／又はその処理物は天然素材であり、人体に対しても安全であるので、食用油、油脂を多く含む食品、更にはエイコサペンタエン酸(EPA)やドコサヘキサエン酸(DHA)等の機能性食品など、各種の食品の酸化防止に有用である。

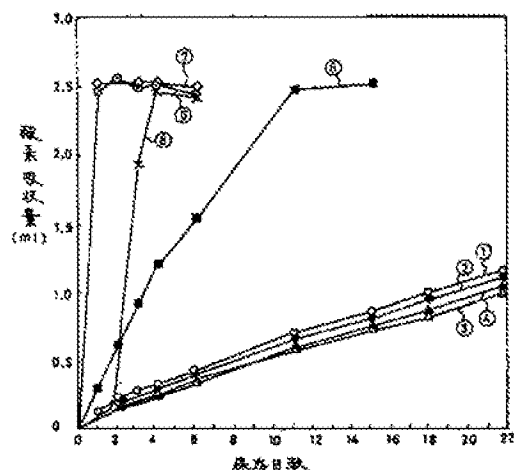
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はリノール酸メチルを各種天然素材で処理した場合の酸素吸収量の経時変化を示す図、第2図はEPAを各種天然素材で処理した場合の酸素吸収量の経時変化を示す図、第3図はリノール酸メチルを各種天然素材で処理した場合のイソシアナート法による過酸化物質(POV)の測定値を示す図、第4図はEPAを各種天然素材で処理した場合のイソシアナート法による過酸化物質(POV)の測定値を示す図である。

特許出願人 日本食品化工株式会社

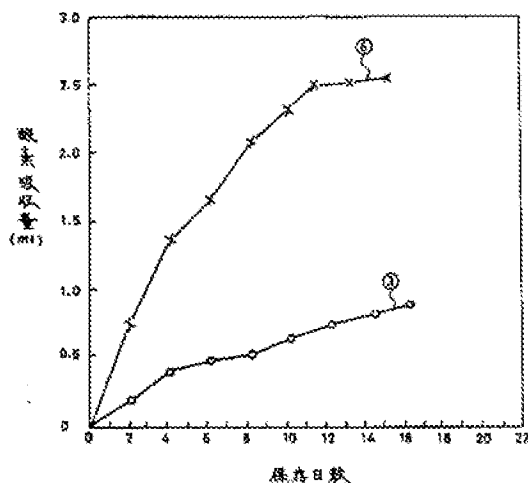
代理人 井澤士 松井 茂

第 1 図



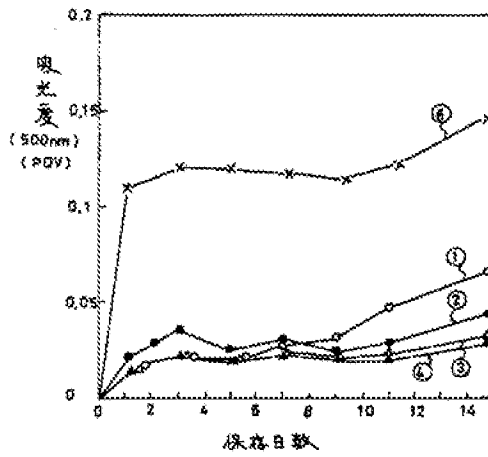
○— エコロ-グルテンミール ①    ○— コーングルテン ⑤  
 ●— オワストグルテンミール ②    ■— 小麦グルテン ④  
 △— 高タンパクグルテンミール ③    ◇— サセミン ⑦  
 ▲— フェニル ⑥    ×— 小麦グリアジン ⑧

第 2 図



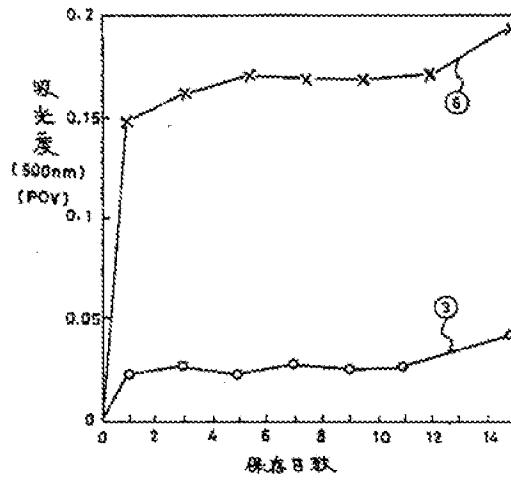
○— 高タンパクグルテンミール ③  
 ×— 小麦グルテン ④

第 3 図



- イエローアルテシニール ①
- ホワイトアルテシニール ②
- △— 高蛋白質アルテシニール ③
- ▲— ツェイン ④
- ×— 小麦アルテシニール ⑤

第 4 図



- 高蛋白質アルテシニール ③
- ×— 小麦アルテシニール ⑥